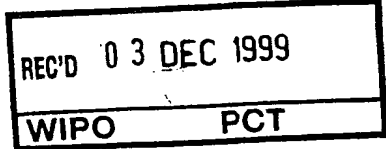


22.11.99

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月27日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第212050号

出 願 人

Applicant (s):

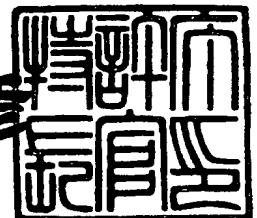
旭化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

1999年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3073713

【書類名】 特許願

【整理番号】 11P628

【提出日】 平成11年 7月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/06

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

    【氏名】 中林 亮

【特許出願人】

    【識別番号】 000000033

    【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

    【代表者】 山本 一元

【代理人】

    【識別番号】 100095902

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

    【識別番号】 100068238

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

    【識別番号】 100103436

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100108693

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033961

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713923

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素増感光触媒、及びそれを用いた光触媒組成物

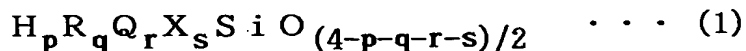
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光触媒が分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物で表面修飾されてなることを特徴とする色素増感光触媒。

【請求項 2】 光触媒が体積平均分散粒子径が 300 nm 以下の光触媒ソルであることを特徴とする、請求項 1 記載の色素増感光触媒。

【請求項 3】 光触媒が酸化チタンであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の色素増感光触媒。

【請求項 4】 下記平均組成式 (1) で表される分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物で表面修飾することを特徴とする色素増感光触媒の製造方法。



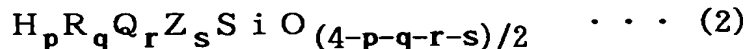
〔式中、X は分光増感色素を含む一価の有機基の 1 種もしくは 2 種以上からなる官能基を表す。〕

R は分光増感色素を含まない一価の有機基の 1 種もしくは 2 種以上からなる官能基を表す。Q はアルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。

但し、 $0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、 $0 < s < 4$  であり、且つ

$(p + q + r + s) \leq 4$  である。〕

【請求項 5】 下記平均組成式 (2) で表される化学修飾が可能な官能基を有するヒドロシリル基含有化合物で表面修飾されてなる変性光触媒に、該化学修飾が可能な官能基と反応性を有する分光増感色素を反応させることを特徴とする色素増感光触媒の製造方法。



〔式中、Z は、エポキシ基を含む 1 価の基、アクリロイル基を含む 1 価の基、メタアクリロイル基を含む 1 価の基、(環状) 酸無水物を含む 1 価の基、ケト基を含む 1 価の基、カルボキシル基を含む 1 価の基、ヒドラジド基を含む 1 価の基、イソシアネート基を含む 1 価の基、チオイソシアネート基を含む 1 価の基、ヒドロキシル基を含む 1 価の基、アミノ基を含む 1 価の基、環状カーボネート基を

含む1価の基、エステル基を含む1価の基からなる群から選ばれた少なくとも1つの化学修飾が可能な官能基を含む1価の基を表す。

Rは分光増感色素を含まない一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官能基を表す。Qは、アルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。

但し、 $0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、 $0 < s < 4$ であり、且つ

$(p + q + r + s) \leq 4$ である。]

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載の色素増感光触媒と樹脂とからなることを特徴とする光触媒組成物。

【請求項7】 樹脂がシリコン系樹脂であることを特徴とする請求項6記載の光触媒組成物。

【請求項8】 請求項1～3のいずれかに記載の色素増感光触媒、または請求項6又は7記載の光触媒組成物が塗布された部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可視光領域及び／又は赤外光領域の光の照射によっても触媒活性や光電変換機能を発現することができる色素増感光触媒、及びそれが表面に固定化された部材に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化チタンに代表される光触媒は光エネルギーによって物質の分解作用や表面の親水化作用、さらには光電変換作用を示すことが知られている。

これらの光触媒の中で、安定で汎用性の高い酸化チタンや酸化亜鉛等はそのバンドギャップが約3 eVと広く、光触媒活性や光電変換に利用できる光の波長は約400 nm以下の紫外線領域であり、利用範囲が限られているという欠点があった。

そこで、光触媒の表面に、キサンテン系色素やシアニン系色素等の有機色素、トリス(2, 2'-ビピリジル)ルテニウム(II)等の遷移金属錯体などのバンドギャップの小さい材料を自然吸着させる研究等が行われている(T. Osa,

M. Fujihira, Nature., 264, 349 (1976); Brian O'Regan, Michael Gratzel, Nature, 353, 736 (1991); 特開平1-220380号公報等)。

しかし、以上のような色素を光触媒の表面に自然吸着させた系では、化学的安定性、電気化学的安定性等が不十分であり、吸着された色素が脱離し易いため色素の効果が持続せず、耐久性の面で不十分であるという問題があった。

### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、紫外線領域だけでなく、可視光領域及び／又は赤外光領域の光の照射によっても触媒活性や光電変換機能を発現することができる、安定性、耐久性に優れた色素増感光触媒、及びそれが表面に固定化された部材を提供することを目的とする。

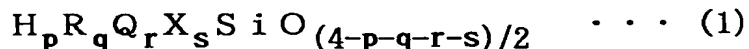
### 【0004】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は：

- ① 光触媒が、分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物で表面修飾されてなる色素増感光触媒を提供する。また、
- ② 光触媒が体積平均分散粒子径が300nm以下の光触媒ゾルである点に特徴を有する。また、
- ③ 該光触媒が酸化チタンである点に特徴を有する。また、
- ④ 下記平均組成式(1)で表される分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物で表面修飾する色素増感光触媒の製造方法を提供する。また、



【式中、Xは分光増感色素を含む一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官能基を表す。

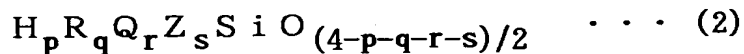
Rは分光増感色素を含まない一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官能基を表す。Qはアルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。

但し、 $0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、 $0 < s < 4$ であり、且つ

$(p + q + r + s) \leq 4$ である。]

【0005】

⑤ 下記平均組成式 (2) で表される化学修飾が可能な官能基を有するヒドロシ  
リル基含有化合物で表面修飾されてなる変性光触媒に、該化学修飾が可能な官能  
基と反応性を有する分光増感色素を反応させる色素増感光触媒の製造方法を提供  
する。また、



[式中、Zは、エポキシ基を含む1価の基、アクリロイル基を含む1価の基、  
メタアクリロイル基を含む1価の基、(環状)酸無水物を含む1価の基、ケト基  
を含む1価の基、カルボキシル基を含む1価の基、ヒドラジド基を含む1価の基  
、イソシアネート基を含む1価の基、チオイソシアネート基を含む1価の基、ヒ  
ドロキシル基を含む1価の基、アミノ基を含む1価の基、環状カーボネート基を  
含む1価の基、エステル基を含む1価の基からなる群から選ばれた少なくとも1  
つの化学修飾が可能な官能基を含む1価の基を表す。

Rは分光増感色素を含まない一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官  
能基を表す。Qは、アルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。

但し、 $0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、 $0 < s < 4$ であり、且つ

$(p + q + r + s) \leq 4$ である。]

⑥ ①～③のいずれかに記載の色素増感光触媒と樹脂とからなる光触媒組成物  
を提供する。また、

⑦ 該樹脂がシリコン系樹脂である点に特徴を有する。また、

⑧ 請求項①～③のいずれかに記載の色素増感光触媒、または⑥又は⑦記載の  
光触媒組成物が塗布された部材。

【0006】

以下、本発明を詳細に説明する。

(i) 光触媒

本発明において使用される光触媒としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$   
、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Nb}$   
 $\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}$

$\text{ZnO}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{InPb}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  等、及びこれらに  $\text{Pt}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Nb}$ 、

$\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$  などの金属及び／又は金属の酸化物を添加あるいは固定化したものを使用することができる。

これらの光触媒の中で、 $\text{TiO}_2$ （酸化チタン）は無害であり、化学的安定性にも優れるため好ましい。

酸化チタンとしては、アナターゼ、ルチル、ブルッカイトのいずれも使用できる。

1) 一般に微細な粒子からなる粉体は、複数の粒子が強力に凝集した二次粒子を形成するため、無駄にする表面特性が多い上、一つ一つの一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。

これに対し、光触媒ゾルの場合、光触媒粒子は一次粒子に近い形で存在しているため表面特性を有効に利用でき、分光増感色素からの電子移動が効率的に起こるので好ましく使用することができる。

#### 【0007】

2) 本発明に使用される光触媒としては、一次粒子と二次粒子との混合物の体積平均分散粒子径が  $300\text{ nm}$  以下の光触媒ゾルが変性後の光触媒の表面特性を有効に利用できるように望ましい。より好ましくは  $200\text{ nm}$  以下、さらに好ましくは  $100\text{ nm}$  以下  $1\text{ nm}$  以上、さらに好ましくは  $80\text{ nm}$  以下  $5\text{ nm}$  以上のものが好適に選択される。

なお、従来、二酸化チタンなどで単に粒径として表示されている数値は、その多くは一次粒子の径であり、凝集による二次粒子径を考慮した数値ではない。

#### 3) 酸化チタンゾル

該光触媒ゾルとして酸化チタンのゾルを例にとると、例えば水を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が解膠された酸化チタンヒドロゾル等を挙げることができる。

例えば、硫酸チタンや塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した含水酸化チタンを濾別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝酸、塩酸、又はア



ンモニア等の作用の下に解膠させると酸化チタンヒドロゾルが得られる。

また、酸化チタンヒドロゾルとしては、酸化チタン粒子を酸やアルカリの作用の下で解膠させたり、酸やアルカリを使用せず必要に応じ分散安定剤を使用し、強力なすり応力の下で水中に分散させたゾルも用い得る。なお、酸化チタンヒドロゾルはチタニアゾルとして市販されている。

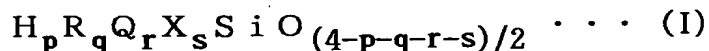
#### 4) 粘度

このようなヒドロゾルの粘度 (20℃) は比較的 low、例えば、2000 cps ~ 0.5 cps 程度の範囲にあればよい。好ましくは 1000 cps ~ 1 cps、さらに好ましくは 500 cps ~ 1 cps である。

【0008】

#### (ii) ヒドロシル基含有化合物成分

本発明において、上記光触媒を表面修飾するのに用いる、分光増感色素を有するヒドロシル基含有化合物としては、例えば平均組成式が下式 (I) で示されるものが挙げられる。



(式中、X は分光増感色素を含む一価の有機基の 1 種もしくは 2 種以上からなる官能基を表す。

R は分光増感色素を含まない一価の有機基の 1 種もしくは 2 種以上からなる官能基を表す。

Q は、アルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。

$0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、 $0 < s < 4$  であり、且つ  $(p + q + r + s) \leq 4$  である。)

【0009】

#### 1) 分光増感色素

ここで、分光増感色素とは、可視光領域及び／又は赤外光領域に吸収を持つ種々の金属錯体や有機色素を示す。

この様な分光増感色素としては、例えばキサントン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、ローダシアニン系色素、スチリル系色素、ヘミシアニン系色素、メロシアニン系色素、フタロシアニン系色素、ボル

フィリン系色素、トリフェニルメタン系色素、ペリレン系色素、コロネン系色素、アゾ系色素、ニトロフェノール系色素、さらには特開平 1-220380 号公報や特許出願公表平 5-504023 号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体や、他のルテニウムレッド等の金属錯体を挙げる事ができる。

## 【0010】

これらの分光増感色素の中で、400nm以上の波長領域で吸収を持ち、かつ最低空軌道のエネルギー準位（励起状態の酸化還元電位）が光触媒の伝導帯のエネルギー準位より高いものが好ましく選択される。

このような分光増感色素の選択は、赤外・可視・紫外領域における光の吸収スペクトルの測定、電気化学的方法による酸化還元電位の測定 [T.Tani, *photogr. Sci. Eng.*, 14, 72 (1967); R.W.Berriman, *etal.*, *ibid.*, 17, 235 (1973); P.B.Gilman (Jr., *ibid.*, 18, 475 (1974) 等]、分子軌道法を用いたエネルギー準位の算定 [T.Tani, *photogr. Sci. Eng.*, 11, 129 (1970); D.M.Sturmer, *etal.*, *ibid.*, 17, 146 (1973); *ibid.*, 18, 49 (1974); R.G.Seiby, *etal.*, *J. Opt. Soc. Am.*, 33, 1 (1970) 等]、更に光触媒と分光増感色素によって作成した Gratzel 型湿式太陽電池の光照射による起電力の有無や効率等によって判断することができる。

好ましい分光増感色素の例としては、9-フェニルキサンテン骨格を有する化合物や、2, 2'-ビピリジン誘導体を配位子として含むルテニウム錯体、ルテニウムレッド、ペリレン骨格を有する化合物等を挙げる事ができる。

## 【0011】

## (iii) ヒドロシリル基含有化合物の製造

上記平均組成式 (I) で示される分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物を得る方法としては；

① 下記平均組成式 (3) で表されるヒドロシリル基含有化合物と、化学修飾が可能な官能基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物をヒドロシリル化反応させて化学修飾が可能な官能基を有するヒドロシリル基含有化合物を得た後、該化学修飾が可能な官能基と反応性を有する分光増感色素を反応させる方法や

② 下記平均組成式 (3) で表されるヒドロシリル基含有化合物と、分光増感色素を有する炭素-炭素不飽和結合化合物をヒドロシリル化反応させる方法が挙げ

られる。

$$H_{(p+s)} R_q Q_r Si O_{(4-p-q-r-s)/2} \cdots (3)$$

(式中、Rは分光増感色素を含まない一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官能基を表す。

Qは、アルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。

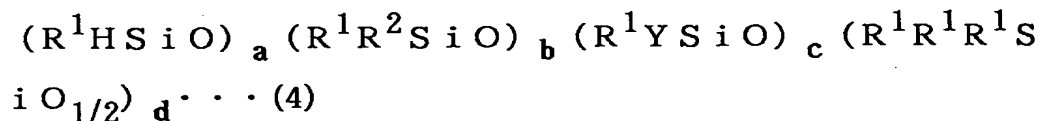
$0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、 $0 < s < 4$ であり、且つ $(p + q + r + s) \leq 4$ である。)

【0012】

(A) ①の方法

まず、分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物を得る方法として、上述した①の方法(以下①-方法)から説明する。

①-方法において使用される上記平均組成式(3)で表されるヒドロシリル基含有化合物としては、例えば下記式(4)で表されるヒドロシリル基含有シリコン化合物や分子中に下記一般式(A)で表される繰返単位、下記一般式(B)で表される繰返単位、末端基Aを各々有し、該末端基Aが一の酸素原子を介して繰返単位中の珪素原子に結合しているシリコン化合物等を挙げることができる。



[式中、 $R^1$ はそれぞれ独立に置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。

$R^2$ は置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基、または炭素数1～30のフルオロアルキル基を含む1価の基を表す。Yは、カルボキシ基あるいはその塩を含む1価の基、リン酸基あるいはその塩を含む1価の基、スルホ基あるいはその塩を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基、環状無水物を含む1価の基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基を表す。

aは1以上の整数であり、b、cは0又は1以上の整数であり、且つ $(a + b + c) \leq 10000$ である。

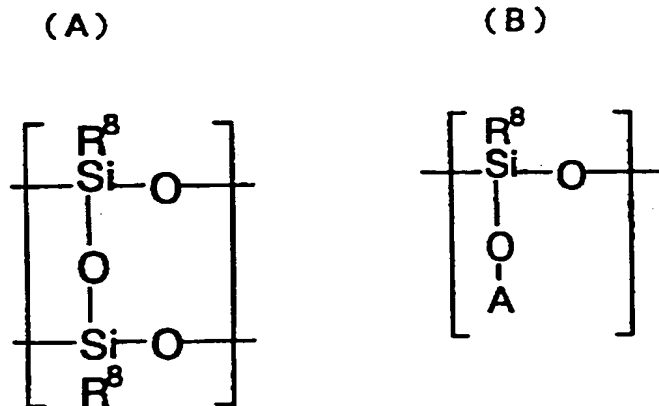
dは0又は2である。(d=0の場合は環状シリコン化合物を表し、d=2

の場合は鎖状シリコン化合物を表わす。)

また、上記シリコン化合物は、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体でもよい。]

【0013】

【化1】



〔ここで、式(A) および式(B) において、 $R^8$ は下記 (i)～(h)の置換基から選ばれたものであり、かつ少なくとも1個のヒドロシル基残基を有する。

Aは水素原子、炭素数1～30個の炭化水素基、 $-SiR^9R^{10}R^{11}$  ( $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  は同じであっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～30個の炭化水素基を表す。) から選ばれた少なくとも1つの基を表す。

(i) 水素原子

(ii) 置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を含む1価の基、炭素数1～30個のフルオロアルキル基を含む1価の基からなる群から選ばれた少なくとも1つの疎水性基

(h) カルボキシル基あるいはその塩を含む1価の基、リン酸基あるいはその塩を含む1価の基、スルホ基あるいはその塩を含む1価の基、ポリオキシアルキレン基からなる群から選ばれた少なくとも1つの親水性基]

【0014】

1) ①-方法における炭素-炭素不飽和結合化合物

また、①-方法における化学修飾が可能な官能基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物としては、エポキシ基、(メタ) アクリロイル基、(環状) 酸無水物、

ケト基、カルボキシル基、ヒドラジド基、イソシアネート基、チオイソシアネート基、アミノ基、環状カーボネート基、エステル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの化学修飾が可能な官能基を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

#### 【0015】

上記化学修飾が可能な官能基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物の好ましい具体例として、例えばアリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸アリル、ジアリルエーテル、ジアリルフタレート、(メタ)アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、エチレングリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、5-ヘキセン-2-オン、アリルイソシアネート、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテル、アリルアミン等を挙げることができる。

#### 【0016】

#### 2) ヒドロシリル化反応

上記化学修飾が可能な官能基を有する炭素-炭素不飽和化合物と上記平均組成式(3)で表されるヒドロシリル基含有化合物のヒドロシリル化反応は、好ましくは触媒の存在下、有機溶媒の存在下あるいは非存在下において0~200℃で上記化学修飾が可能な官能基を有する炭素-炭素不飽和化合物と上記平均組成式(3)で表されるヒドロシリル基含有化合物を接触させることにより行うことができる。

#### (4)触媒

ヒドロシリル化反応の触媒としては、白金族触媒、即ちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、特に白金の化合物とパラジウムの化合物が好適である。

白金の化合物としては、例えば塩化白金(II)、テトラクロロ白金酸(II)、塩化白金(IV)、ヘキサクロロ白金酸(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)アンモニウム、ヘキサクロロ白金(IV)カリウム、水酸化白金(II)、二酸化白金(IV)、ジクロロ-ジシクロペンタジエニル-白金(II)、白金-

ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-オレフィン錯体や白金の単体、アルミナやシリカや活性炭に固体白金を担持させたものが挙げられる。

パラジウムの化合物としては、例えば塩化パラジウム (II)、塩化テトラアンミンパラジウム (II) 酸アンモニウム、酸化パラジウム (II) 等が挙げられる。

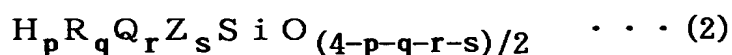
【0017】

(ii) 有機溶媒

また、ヒドロシリル化反応に使用できる有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸 n-ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類；ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0018】

(h) ①-方法によると、上記ヒドロシリル化反応によって下記平均組成式 (2) で表される化学修飾が可能な官能基を有するヒドロシリル基含有化合物を得ることができる。



(式中、Zはエポキシ基を含む1価の基、アクリロイル基を含む1価の基、メタアクリロイル基を含む1価の基、(環状) 酸無水物を含む1価の基、ケト基を含む1価の基、カルボキシル基を含む1価の基、ヒドラジド基を含む1価の基、イソシアネート基を含む1価の基、チオイソシアネート基を含む1価の基、ヒドロキシル基を含む1価の基、アミノ基を含む1価の基、環状カーボネート基を含む1価の基、エステル基を含む1価の基からなる群から選ばれた少なくとも1つの化学修飾が可能な官能基を含む1価の基を表す。

Rは分光増感色素を含まない一価の有機基の1種もしくは2種以上からなる官能基を表す。

Qはアルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。

$0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、 $0 < s < 4$ であり、且つ

$(p + q + r + s) \leq 4$ である。)

【0019】

## (二)分光増感色素

上記①－方法において、化学修飾が可能な官能基を有するヒドロシリル基含有化合物と反応性を有する分光増感色素としては、前述した化学修飾が可能な官能基に反応性を示す官能基を有する前述した分光増感色素を挙げることができる。

例えば、化学修飾が可能な官能基がエポキシ基、(環状)酸無水物、イソシアネート基、チオイソシアネート基、環状カーボネート基、エステル基、ケト基、(メタ)アクリロイル基の場合は、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ヒドラジド基、(メタ)アクリロイル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの官能基を有する分光増感色素であり、逆に化学修飾が可能な官能基がアミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ヒドラジド基、(メタ)アクリロイル基の場合は、エポキシ基、(環状)酸無水物、イソシアネート基、チオイソシアネート基、環状カーボネート基、エステル基、ケト基、(メタ)アクリロイル基からなる群から選ばれた少なくとも1つの官能基を有する分光増感色素が挙げられる。

【0020】

## (ホ)反応条件

上記化学修飾が可能な官能基を有するヒドロシリル基含有化合物とそれに反応性を有する分光増感色素との反応は、各々の官能基の種類に応じた反応温度、反応圧力、溶媒等の反応条件を選択して実施できる。

その際、分光増感色素の安定性の点から、反応温度としては300℃以下が好ましく、150℃以下0℃以上がさらに好ましい。

【0021】

## (B) ②－方法

次に、分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物を得る方法として、上述した②の方法(以下②－方法)について説明する。

・②-方法において使用される上記平均組成式(3)で表されるヒドロシリル基含有化合物としては、①-方法で述べたものを使用することができる。

・これに、ヒドロシリル化反応させる分光増感色素を有する炭素-炭素不飽和結合化合物としては、前述した分光増感色素を有するオレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン誘導体等が挙げられる。

1) これらは、例えば①-方法で述べた化学修飾が可能な官能基を有する炭素-炭素不飽和結合化合物と、同じく①-方法で述べた該化学修飾が可能な官能基と反応性を有する分光増感色素との反応によって容易に得ることができる。

・また、上記平均組成式(3)で表されるヒドロシリル基含有化合物と該分光増感色素を有する炭素-炭素不飽和結合化合物とのヒドロシリル化反応は、①-方法で述べたヒドロシリル化反応と同じ条件で実施することができる。

#### 【0022】

##### 2) 色素増感光触媒の製造

本発明において、色素増感光触媒を得る方法としては；

(a) 光触媒を、前述した平均組成式(I)で表される分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物で変性する方法。

(b) 光触媒を、前述した平均組成式(2)で表される化学修飾が可能な官能基を有するヒドロシリル基含有化合物で変性した後、同じく前述した該化学修飾が可能な官能基と反応性を有する分光増感色素を反応させる方法。

(c) 光触媒を、前述した平均組成式(3)で表されるヒドロシリル基含有化合物で変性した後、同じく前述した分光増感色素を有する炭素-炭素不飽和結合化合物を未反応のヒドロシリル基とヒドロシリル化反応させる方法を挙げることができる。

#### 【0023】

ここで、(b)の方法において化学修飾が可能な官能基を有するヒドロシリル基含有化合物で変性された光触媒と該化学修飾が可能な官能基と反応性を有する分光増感色素との反応は、前述した①-方法における化学修飾が可能な官能基を有するヒドロシリル基含有化合物と該化学修飾が可能な官能基と反応性を有する分



光増感色素との反応に準じる。

また、(c) の方法におけるヒドロシリル化反応は、①-方法で述べたヒドロシリル化反応に準じる。

上記方法のうち、(a) 及び (b) の方法が、副反応等が少なく所望の色素増感光触媒を得る方法として好ましい。

#### 【0024】

##### (iv) 変性反応

光触媒の上記平均組成式 (I) ~ (3) で表される様なヒドロシリル基を有する化合物による変性は、水及び／又は有機溶媒の存在、あるいは非存在下において、光触媒 (A) と該ヒドロシリル基を有する化合物 (B) を

固形分重量比 (A) / (B) = 0.001 ~ 10000、好ましくは (A) / (B) = 0.1 ~ 1000 の割合で 0 ~ 150℃ にて混合することにより実施できる。

・この変性の操作により混合液からは水素ガスが発生すると共に、光触媒として光触媒ヒドロソルを用いた場合、その平均分散粒子径の増加が観察される。

また、例えば光触媒として酸化チタンを用いた場合、上記変性の操作により、Ti-OH 基の減少が IR スペクトルにおける 3630 ~ 3640 cm<sup>-1</sup> の吸収の減少として観測される。

#### 【0025】

1) これらのことより本発明の色素増感光触媒或いはその前駆体（例えば平均組成式 (2) あるいは (3) のヒドロシリル基を有する化合物による変性の場合）は、上記平均組成式 (I) ~ (3) で表される様なヒドロシリル基を有する化合物と光触媒との単なる混合物ではなく、化学結合等の何らかの相互作用をもったものであることが予測できる。実際、この様にして得られた色素増感光触媒或いはその前駆体は、従来の方法による色素を光触媒の表面に自然吸着させた系等に比べ化学的安定性や耐久性等が非常に優れた物となる。

・ここで上記変性を行う場合、使用できる有機溶媒としては、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、エタノール、メタノール等の親水

性有機溶媒、及びトルエン、キシレン、ヘキサン等の疎水性有機溶媒が挙げられる。

#### 【0026】

2) また、光触媒の上記平均組成式 (I)～(3) で表されるヒドロシリル基を有する化合物による変性は、ヒドロシリル基に対し脱水素縮合触媒が光触媒に固定された状態において 0～100℃で実施するのが好ましい。

この場合、予め光還元法等の方法で脱水素縮合触媒を光触媒に固定し、上記平均組成式 (I)～(3) で表されるヒドロシリル基を有する化合物で変性しても良いし、脱水素縮合触媒の存在下に上記平均組成式 (I)～(3) で表されるヒドロシリル基を有する化合物で光触媒を変性しても良い。

後者の場合、脱水素縮合触媒は物理吸着や光還元によって光触媒に固定されながら上記平均組成式 (I)～(3) で表されるヒドロシリル基を有する化合物で変性されることになる。

#### 【0027】

3) ここでヒドロシリル基に対する脱水素縮合触媒とは、ヒドロシリル基と光触媒表面に存在する水酸基（酸化チタンの場合は  $\text{Ti}-\text{OH}$  基）やチオール基、アミノ基、カルボキシル基等の活性水素基、さらには水等との脱水素縮合反応を加速する物質を意味し、該脱水素縮合触媒を光触媒に固定化することにより温和な条件で選択的に光触媒表面を変性することが可能となる。

該脱水素縮合触媒としては、例えば白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の単体及びその化合物や、銀、鉄、銅、コバルト、ニッケル、錫等の単体及びその化合物が挙げられる。これらの中で白金族触媒が好ましく、白金の単体及びその化合物が特に好ましい。

#### 【0028】

##### (v) その他

本発明において光触媒の形態として光触媒ヒドロゾルを選択すると水系の色素増感光触媒ゾルを得ることができる。

1) この場合、該光触媒ヒドロゾルに対する変性の容易性、及び得られる色素増感光触媒ゾルの分散安定性の面からヒドロシリル基を有する化合物として親水

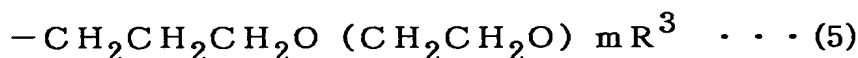
性基を有するものの使用が好ましい。

また、光触媒粒子と上記ヒドロシル基を有する化合物との接触を補助する目的で上述した親水性有機溶媒を使用しても良い。

さらに、必要により、生成する色素増感光触媒ゾルの分散安定性を補助する目的で界面活性剤を任意の段階で加えても良い。

【0029】

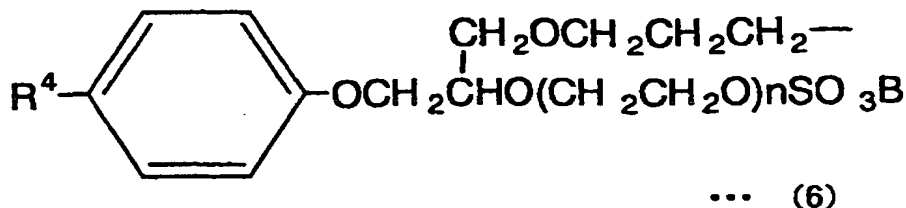
2) ここで、上記親水性基の好ましい具体例として、例えば下記式(5)で表されるポリオキシエチレン基や下記式(6)で表されるスルホ基あるいはその塩を含む1価の基、さらには下記式(7)で表されるカルボキシル基あるいはその塩を含む1価の基等を挙げることができる。



[式中、mは1～1000の整数を表す。

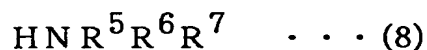
$\text{R}^3$ は置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。)

【化2】



(式中、nは1～100の整数を表す。 $\text{R}^4$ は、置換基を有しても有さなくても良い炭素数が1～30個の炭化水素基を表す。

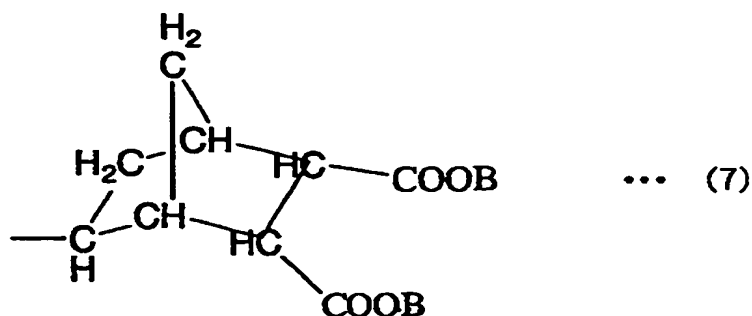
Bは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は式(8)で表される置換アンモニウムを表す。



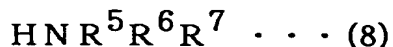
(ただし、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ はそれぞれ独立して、水素原子、又は置換されていないか或いはヒドロキシル基で置換されている直鎖状または分岐状の炭素数1～20のアルキル基を表す。)]

【0030】

【化 3】



〔式中、Bは各々独立して、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は上記式(5)で表される置換アンモニウムを表す。〕



(ただし、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ はそれぞれ独立して、水素原子、又は置換されていないか或いはヒドロキシル基で置換されている直鎖状または分岐状の炭素数1～20のアルキル基を表す。)]

【0031】

## (vi) 色素増感光触媒ゾル

上述の方法で得られた水系の色素増感光触媒ゾルは、有機溶媒による溶媒置換をすることによって色素増感光触媒オルガノゾルとすることもできる。

水系の色素増感光触媒ゾルを有機溶媒で溶媒置換する方法としては；  
例えば、

(i) 水系の色素増感光触媒ゾルに有機溶媒を添加した後、水を減圧あるいは常圧下で加熱除去する方法。

(ii) 水系の色素増感光触媒ゾルの水を減圧あるいは常圧下で加熱除去した後、有機溶媒を添加する方法。

(iii) 水系の色素増感光触媒ゾル中の色素増感光触媒を有機溶媒で溶媒抽出する方法等が挙げられる。

【0032】

1) 溶媒置換するのに使用される有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類；エタノール、n-ブタノール等のアルコール類；エチ

レングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類；ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート等のグリコール誘導體類；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジブチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類；ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン、酸類、アルカリ類等やこれらの1種以上の混合物が挙げられる。

### 【0033】

・それらの中で、方法 (i) で溶媒置換する場合は、例えばブチルセロソルブ、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、エタノール、メタノール等の親水性有機溶媒の使用が好ましい。

・また、方法 (ii) で溶媒置換する場合は、例えばトルエン、キシレン、ヘキサン、酢酸ブチル等の疎水性有機溶媒の使用が好ましい。

・本発明の色素増感光触媒（水系の色素増感光触媒ゾル、色素増感光触媒オルガノゾルを含む）は、そのまま光触媒コーティング剤として用いても良いし、樹脂とからなる光触媒組成物として使用することもできる。

### 【0034】

#### (vii) 光触媒組成物

##### 1) 樹脂

本発明の光触媒組成物に使用できる樹脂としては、全ての合成樹脂及び天然樹脂が使用可能である。

また、その形態については、ペレットであっても溶媒に溶解あるいは分散した形態であっても良く、特に制限はないが、コーティング用としての樹脂塗料の形態が最も好ましい。

本発明に使用できる樹脂塗料としては特に制限はなく、例えば油性塗料、ラッカー、溶剤系合成樹脂塗料（アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系

、フッ素樹脂系、シリコーン-アクリル樹脂系、アルキド樹脂系、アミノアルキド樹脂系、ビニル樹脂系、不飽和ポリエステル樹脂系、塩化ゴム系等）、水系合成樹脂塗料（エマルジョン系、水性樹脂系等）、無溶剤合成樹脂塗料（粉体塗料等）、無機質塗料、電気絶縁塗料等を例示することができる。

これらの樹脂塗料の中で、色素増感光触媒に対し難分解性であるシリコーン系樹脂やフッ素系樹脂が好ましく用いられる。

#### 【0035】

このようなシリコン系樹脂としては、例えばシリコン含有量1～80重量%のアクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ウレタン-シリコン樹脂やアルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランやそれらの加水分解生成物（ポリシロキサン）及び／又はコロイダルシリカを1～80重量%含有する樹脂等が挙げられる。これらのシリコン系樹脂は、溶剤に溶けたタイプ、分散タイプ、粉体タイプのいずれであっても良く、また架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

また、上記フッ素系樹脂としては、例えばフッ素含有量1～80重量%のアクリル-フッ素樹脂、エポキシ-フッ素樹脂、ウレタン-フッ素樹脂やフルオロオレフィンと炭素-炭素不飽和化合物（ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリル化合物、（メタ）アクリル酸エステル類等）との共重合体等が挙げられる。これらのフッ素系樹脂は、溶剤に溶けたタイプ、分散タイプ、粉体タイプのいずれであっても良く、また架橋剤、触媒等の添加剤が含まれていても良い。

#### 【0036】

#### 2) 光触媒組成物の構成と調製

本発明における光触媒組成物は、上記色素増感光触媒(C)と樹脂(D)の固形分重量比(C)/(D) = 0.0001～100であることが好ましい。また、(C)/(D) = 0.001～10の割合からなることがより好ましい。

・本発明の色素増感光触媒や、該色素増感光触媒と樹脂とからなる光触媒組成物には、必要により通常塗料等に添加配合される成分、例えば顔料、充填剤、分散剤、光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等がそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせ

せて配合することができる。

・本発明において、上記色素増感光触媒や、該色素増感光触媒と樹脂とからなる光触媒組成物を基材に塗布し、乾燥した後、必要に応じ熱処理等をする事により、光照射により親水性または疎水性、及び／又は光触媒活性、さらには光電変換機能を有する部材を得ることができる。

・塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャスト法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。

### 【 0 0 3 7 】

#### 3) 部材

本発明の光照射により親水性または疎水性、及び／又は光触媒活性、さらには光電変換機能を有する部材は、抗菌、防汚、防臭、防曇、太陽エネルギーの電力変換等の様々な機能を発現することが可能であり、窓ガラス、鏡、レンズ、ゴーグル、カバー、建材、建物外装、建物内装、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、各種表示装置、照明装置、住宅設備、台所用品家庭用電気製品や大気、水等の環境浄化、(湿式)太陽電池等に用いる光半導体電極等の用途に使用することができる。

### 【 0 0 3 8 】

#### 【発明の実施の形態】

実施例中の部は重量部を意味する。

実施例中に用いられる各種物性の測定方法は、下記の通りである。

#### ① 体積平均分散粒子径

体積平均分散粒子径は、湿式粒度分析計(日機装(株)製 マイクロトラック UPA-9230)を使用して測定した。

#### ② 部材の水の接触角

部材の水の接触角は、接触角計(協和界面科学(株)製 CA-X150)を使用し、水滴を滴下してから1分後の接触角を測定した。

また、光照射による部材の水の接触角変化の測定は以下の方法で実施した。

紫外線強度計(トプコン(株)製 UVR-2)の受光部としてUD-40(3

70～490 nm) を用いて測定した可視光強度が  $3 \text{ mW/cm}^2$  であり、同じく受光部として UD-36 (310～400 nm) を用いて測定した紫外線強度が  $0.3 \text{ mW/cm}^2$  であるガラス越しの太陽光を 3 時間照射後、上記方法にて部材の水の接触角を測定することにより実施した。水の接触角が小さい方が親水性である。

### ③ 粘度

光触媒ヒドロゾルの粘度は B 型粘度計を用いて、ロータ No. 2、回転数 60 rpm、20℃ の条件で測定した。

【0039】

(参考例 1)

＜環状酸無水物（化学修飾が可能な官能基）を有するヒドロシリル基含有化合物 (I) の合成＞

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいったジオキサン 168 部にメチルヒドロジェンシロキサンージメチルシロキサンコポリマー〔商品名：KF9901、信越化学（株）製、ヒドロシリル基  $7.14 \text{ mmol/g}$ （カタログ値）のもの〕100 部を添加し、攪拌下 80℃ に昇温した。これにポリオキシエチレンアリルメチルエーテル〔商品名：ユニオックス MUS-8、日本油脂（株）製、重量平均分子量 800（カタログ値）のもの〕50 部と 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 28 部、及び塩化白金 (IV) 酸六水和物の 5 重量% イソプロパノール溶液 1.1 部をジオキサン 100 部に溶解した溶液を 80℃ にて約 1 時間かけて添加し、さらに 80℃ にて 2 時間攪拌を続けた後冷却することにより、環状酸無水物を有するヒドロシリル基含有化合物 (I) のジオキサン溶液を得た。

【0040】

得られた環状酸無水物を有するヒドロシリル基含有化合物 (I) のジオキサン溶液 1.4 部にブチルセロソルブ 8 部を添加・混合した後、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 8 ml を添加すると 21℃ において 35.8 ml の水素ガスが発生した。

水素生成量から求めた環状酸無水物を有するヒドロシリル基含有化合物 (I) のジオキサン溶液におけるヒドロシリル基量は  $1.02 \text{ mmol/g}$ （メチルハイ



ドロジェンシロキサン—ジメチルシロキサンコポリマー当たりに換算したヒドロシリル基量は約4.5 mmol/g)であった。

## 【0041】

## (参考例2)

## ＜分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物(2)の合成＞

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に、参考例1で得られた環状酸無水物を有するヒドロシリル基含有化合物(I)のジオキサン溶液30部を入れた後、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン2.3部をテトラヒドロフラン21部に溶解した溶液を20℃にて約30分かけて添加し、さらに20℃にて3時間攪拌を続けることにより分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物(2)のジオキサナーテトラヒドロフラン混合溶液を得た。

## 【0042】

## (参考例3)

## ＜環状酸無水物を有するヒドロシリル基含有化合物(I)による光触媒の変性＞

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れた体積平均分散粒子径18 nmのアナターゼ型酸化チタンゾル〔商品名：STS-02、石原産業(株)製、塩酸解膠型、TiO<sub>2</sub>濃度30重量%、平均結晶子径7 nm(カタログ値)のもの。粘度は175 cpsであった。〕200部に水100部を添加し、攪拌下30℃に調整した。

これに参考例1で合成した環状酸無水物を有するヒドロシリル基含有化合物(1)のジオキサン溶液30部を30℃にて攪拌下約30分かけて添加し、さらに30℃にて3時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均分散粒子径29 nmの変性酸化チタンゾルを得た。

この時、環状酸無水物を有するヒドロシリル基含有化合物(I)の反応に伴い生成した水素ガス量は20℃において112 mlであった。

## 【0043】

## (実施例1)

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れた体積平均分散粒子径18 nmのアナターゼ型酸化チタンゾル〔商品名：STS-02、石原産業(

株) 製、塩酸解膠型、 $\text{TiO}_2$  濃度 30 重量%、平均結晶子径 7 nm (カタログ値) のもの。粘度は 175 cps であった。) 100 部に水 50 部を添加し、攪拌下 30℃ に調整した。

これに参考例 2 で合成した分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物(2) のジオキサノーテトラヒドロフラン混合溶液 26 部を 30℃ にて攪拌下約 30 分かけて添加し、さらに 30℃ にて 3 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均分散粒子径 36 nm の色素増感酸化チタンゾルを得た。

この時、分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物(2) の反応に伴い生成した水素ガス量は 20℃ において 110 ml であった。

得られた色素増感酸化チタンゾルをガラス板上に膜厚が 2  $\mu$  となるようにスプレーコーティングした後、室温で 1 週間乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化を評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0044】

##### (実施例 2)

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に、参考例 3 で合成した変性酸化チタンゾル 100 部を入れた後、2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン 0.07 部をテトラヒドロフラン 7 部に溶解した溶液を 20℃ にて約 30 分かけて添加し、さらに 20℃ にて 3 時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な、体積平均分散粒子径 33 nm の色素増感酸化チタンゾルを得た。

得られた色素増感酸化チタンゾルをガラス板上に膜厚が 2  $\mu$  となるようにスプレーコーティングした後、室温で 1 週間乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化を評価した。その結果を表 1 に示す。

#### 【0045】

##### (比較例 1)

参考例 3 で合成した変性酸化チタンゾルをガラス板上に膜厚が 2  $\mu$  となるよう

にスプレーコーティングした後、室温で1週間乾燥し、透明で平滑なコーティング膜を有するガラス板を得た。

得られたコーティング膜を有するガラス板について、光照射による水の接触角変化を評価した。その結果を表1に示す。

【表1】

項目	実施例1	実施例2	比較例1
水の接触角（光照射前）	76.7°	77.0°	80.7°
水の接触角（光照射後）	26.9°	39.1°	76.2°

【0046】

【発明の効果】

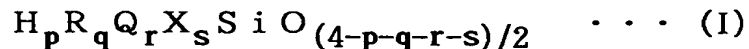
本発明によって得られる色素増感光触媒は、紫外線領域だけでなく、可視光領域及び／又は赤外光領域の光の照射によっても触媒活性や光電変換機能を発現することができる部材を提供するのに非常に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紫外線領域だけでなく、可視光領域及び／又は赤外光領域の光の照射によっても触媒活性や光電変換機能を発現することができる、安定性、耐久性に優れた色素増感光触媒、及びそれが表面に固定化された部材の提供。

【解決手段】 光触媒が、下記平均組成式 (I) で表される分光増感色素を有するヒドロシリル基含有化合物で表面修飾された色素増感光触媒。



(Xは分光増感色素を含む一価の有機基の1種又は2種以上からなる官能基を表す。Rは分光増感色素を含まない一価の有機基の1種又は2種以上からなる官能基を表す。Qは、アルコキシ基、ヒドロキシ基、またはハロゲン原子を表す。但し、 $0 < p < 4$ 、 $0 \leq q < 4$ 、 $0 \leq r < 4$ 、 $0 < s < 4$ であり、 $(p + q + r + s) \leq 4$ である。)

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名 旭化成工業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**